

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2006-104246**

(43)Date of publication of application : **20.04.2006**

---

(51)Int.Cl. *C09J 7/02 (2006.01)*

---

(21)Application number : **2004-289728** (71)Applicant : **SUMITOMO CHEMICAL CO LTD**

(22)Date of filing : **01.10.2004** (72)Inventor : **FUJITA HARUNORI**

---

## (54) **PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE LAMINATE**

### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a pressure-sensitive adhesive laminate having improved adhesion between substrate layer and pressure-sensitive adhesive layer and therefore scarcely undergoing peeling between substrate layer and pressure-sensitive adhesive layer when the laminate is unwound or when it is peeled from an adherend.

SOLUTION: The pressure-sensitive adhesive laminate is composed of the following substrate layer (i) and the following pressure-sensitive adhesive layer (ii) laminated on that surface thereof which is subjected to surface activation. The substrate layer (i) is one containing a thermoplastic resin, subjected to surface activation on either surface (a), and not subjected to surface activation on the opposite surface (b) or subjected to surface activation lighter than the surface activation on the surface (a). The pressure-sensitive adhesive layer (ii) is one containing an amorphous olefin polymer obtained by copolymerizing at least two olefins selected from the group consisting of ethylene and 3 to 20C  $\alpha$ -olefins and having a molecular weight distribution (Mw/Mn) of 3 or lower.

### \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]

A layered product for adhesion by which one side (a) to which surface activity-ized processing of following base material layer (i) was performed comes to laminate following adhesive layer (ii).

Base-material-layer (i): A base material layer to which surface activity-ized processing lower than surface activity-ized processing which it is a base material layer containing thermoplastics, surface activity-ized processing is performed to one side (a), and surface activity-ized processing is not performed to the opposite side (b), or was performed to said one side (a) is performed.

Adhesive-layer (ii): An adhesive layer which is obtained by carrying out copolymerization of at least two sorts of olefins chosen from a group which consists of alpha olefin with ethylene and 3-20 carbon atoms, and contains an amorphous olefin system polymer whose molecular weight distribution (Mw/Mn) is three or less.

[Claim 2]

An amorphous olefin system polymer contained in adhesive layer (ii) is obtained by the sum total of the number of carbon atoms of an olefin chosen from a group which consists of alpha olefin with ethylene and 3-20 carbon atoms carrying out copolymerization of at least two sorts of olefins which are six or more, The layered product for adhesion according to claim 1 which is an amorphous olefin system polymer which satisfies a relation of a following formula (1).

$[y/(x+y)] \geq 0.3$  type (1)

(x expresses content (mol %) of a structural unit originating in ethylene contained in an amorphous olefin system polymer, and y expresses content (mol %) of a structural unit originating in alpha olefin with 4-20 carbon atoms contained in an amorphous olefin system polymer.) However, the whole quantity of an amorphous olefin system polymer is made into 100-mol %.

[Claim 3]

The layered product for adhesion according to claim 1 which is an amorphous propylene system polymer produced by an amorphous olefin system polymer contained in adhesive layer (ii) carrying out copolymerization of at least one sort of olefins chosen from a group which consists of alpha olefin with 4-20 carbon atoms, and the propylene.

[Claim 4]

The layered product for adhesion according to claim 1 which are at least one sort of processings in which surface activity-ized processing is chosen from a group which consists of corona discharge treatment, plasma treatment, UV irradiation treatment, electron-beam-irradiation processing, and flame plasma treatment.

[Claim 5]

The layered product for adhesion according to claim 1 which is a base material layer in which base material layer (i) contains fluororesin.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[Field of the Invention]

[0001]

This invention relates to the layered product for adhesion. In detail, the adhesive strength between a base material layer and an adhesive layer is improved, and when exfoliating from the time of letting out an adhesion layered product, or adherend, it is related with the layered product for adhesion to which exfoliation of a base material layer and an adhesive layer does not take place easily.

[Background of the Invention]

[0002]

The layered product for adhesion manufactured by the base material layer by laminating a binder with an extrusion method is one of the layered products for adhesion used as an adhesion film or a sheet, and resin, such as low density polyethylene, ethylene-vinylacetate copolymer resin, and styrene system rubber, has been used from the former as the binder.

[0003]

And the adhesion film which consists of a base material layer which becomes JP,2002-302659,A from thermoplastics, and an adhesive layer which consists of an olefine copolymer which satisfies specific requirements is indicated as an adhesion film which had the adhesive power of a binder improved further, for example.

[0004]

[Patent documents 1] JP,2002-302659,A

[Description of the Invention]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

[0005]

Also in the adhesion film indicated to above-mentioned JP,2002-302659,A, when exfoliating from the time of letting out an adhesion layered product, or adherend, in order for exfoliation of a base material layer and an adhesive layer to take place and to satisfy a demand of a commercial scene, the further improvement was called for.

The adhesive strength between a base material layer and an adhesive layer is improved, and there is the purpose of this invention in providing the layered product for adhesion to which exfoliation of a base material layer and an adhesive layer does not take place easily, when exfoliating from the time of letting out an adhesion layered product, or adherend.

[Means for Solving the Problem]

[0006]

In this actual condition, wholeheartedly, as a result of examination, this invention finds out that an aforementioned problem is solvable, and this invention persons came to complete this invention.

Namely, this invention,

A layered product for adhesion by which one side (a) to which surface activity-ized processing of following base material layer (i) was performed comes to laminate following adhesive layer (ii) is started.

Base-material-layer (i): A base material layer to which surface activity-ized processing lower than surface activity-ized processing which it is a base material layer containing thermoplastics, surface activity-ized processing is performed to one side (a), and surface activity-ized processing is not performed to the opposite side (b), or was performed to said one side (a) is performed.

Adhesive-layer (ii): An adhesive layer which is obtained by carrying out copolymerization of at least two sorts of olefins chosen from a group which consists of alpha olefin with ethylene and 3-20 carbon atoms, and contains an amorphous olefin system polymer whose molecular weight distribution ( $M_w/M_n$ ) is three or less.

[Effect of the Invention]

[0007]

According to this invention, the adhesive strength between a base material layer and an adhesive layer is improved, and when exfoliating from the time of letting out an adhesion layered product, or adherend, the layered product for adhesion to which exfoliation of a base material layer and an adhesive layer does not take place easily can be obtained.

[Best Mode of Carrying Out the Invention]

[0008]

As thermoplastics used for base material layer (i) of this invention, a polypropylene resin, polyethylene system resin, and fluororesin are mentioned.

As a polypropylene resin, the homopolymer of crystalline polypropylene and propylene, the random copolymer of propylene and a small amount of alpha olefins, or a block copolymer is mentioned, for example.

[0009]

As polyethylene system resin, low density polyethylene, medium density polyethylene, high density polyethylene, linear low density polyethylene, etc. are mentioned, for example.

[0010]

As fluororesin, for example Polytetrafluoroethylene (PTFE), An ethylene-tetrafluoroethylene copolymer (ETFE), polyvinylidene fluoride (PVdF), a tetrafluoroethylene hexafluoropropylene copolymer (FEP), a tetrafluoroethylene perfluoroalkyl vinyl ether copolymer (PFA), etc. are mentioned.

[0011]

As thermoplastics used for base material layer (i), For example, the Poly 4-methyl-pentene- 1, an ethylene-alpha olefin copolymer, The propylene-alpha olefin copolymer which makes an alpha olefin unit a main unit, an ethylene-ethyl acrylate copolymer, an ethylene-vinylacetate copolymer, an ethylene-methyl methacrylate copolymer, an ethylene-n-butyl acrylate copolymer, etc. are mentioned.

And the thermoplastics used for above base material layer (i) may be used independently, and at least two sorts may be used together.

In order to slide on the surface of base material layer (i) and to give a sex if needed, additive agents, such as a release agent, may be added to the thermoplastics used for base material layer (i).

[0012]

As thermoplastics used for base material layer (i), preferably, It excels in the opposite side (b) of base material layer (i), and the detachability of adhesive layer (ii), and lets out also as two-layer composition of base material layer (i) and adhesive layer (ii), without using a releasing paper, and a sex is fluororesin from a viewpoint that the good layered product for adhesion can be obtained.

[0013]

At least one sort of processings chosen from the group which consists of corona discharge treatment, plasma treatment, UV irradiation treatment, electron-beam-irradiation processing, and flame plasma treatment, for example as surface activity-ized processing performed to one side (a) of base material layer (i) are mentioned.

Corona discharge treatment is performed by, for example, making the generated corona atmosphere pass a plastics base material using a publicly known corona discharge treatment apparatus.

[0014]

Plasma treatment with the output of 200-1000W with the pressure of 0.1 - 5Torr, for example using a publicly known plasma treatment apparatus Argon, Simple substances, such as helium, krypton, neon, a xenon, hydrogen, nitrogen, oxygen, and air, or a gaseous mixture is excited electrically, and it is given by contacting the excitation gas which removed the charged particle and was neutralized electrically to a plastics base material. The processing time of plasma treatment is usually 20 to 40 seconds preferably for 10 to 60 seconds.

[0015]

UV irradiation treatment is performed by irradiating with ultraviolet rays with a wavelength of 200-400 nm on the surface of a substrate, for example. The processing time of UV irradiation treatment is usually 20 to 40 seconds preferably for 10 to 60 seconds.

[0016]

Electron-beam-irradiation processing is performed using a publicly known electron beam irradiation device, for example. It is given by specifically irradiating a plastics base material with the electron beam generated with the electron beam accelerator. Five or more kGy of electron-beam-irradiation doses are 30 - 200kGy still more preferably 15 to 200 kGy preferably. An electron-beam-irradiation dose here is set up to the line velocity of the plastics base material by the side of the entrance of irradiation equipment.

[0017]

Flame plasma treatment is performed by spraying the ionized plasma in the flame produced when burning natural gas and propane on a substrate.

[0018]

The opposite side (b) of base material layer (i) is a field where surface activity-ized processing is not performed, or a field where surface activity-ized processing lower than the surface activity-ized processing performed to said one side (a) is performed.

If it is surface activity-ized processing by corona discharge treatment that surface activity-ized processing lower than the surface activity-ized processing performed to said one side (a) is performed, it will say processing lower than a field (a) corona treatment density ( $W \times \text{part} / \text{m}^2$ ).

[0019]

The amorphous olefin system polymer contained in adhesive layer (ii) is obtained by carrying out copolymerization of at least two sorts of olefins chosen from the group which consists of alpha olefin with ethylene and 3-20 carbon atoms, and is an amorphous olefin system polymer whose molecular weight distribution (Mw/Mn) is three or less. As alpha olefin with 3-20 carbon atoms used for an amorphous olefin system polymer, a chain olefin is mentioned and a straight-chain-shape olefin or a branched state olefin is mentioned as a chain olefin.

As a straight-chain-shape olefin, for example And propylene, 1-butene, To 1-pentene, 1-hexene, and 1-, PUTEN, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecen, 1-tridecenoic, 1-tetra decene, They are mentioned by 1-pentadecene, 1-hexa decene, 1-heptadecene, 1-octadecene, 1-nonadecen, 1-eicosen, etc., and as a branched state olefin, For example, a 3-methyl-1-butene, 3-methyl-1-pentene, 4-methyl-1-pentene, a 2-ethyl-1-hexene, 2 and 2, 4-trimethyl 1-pentene, etc. are mentioned.

As a combination of at least two sorts of olefins chosen from the group which consists of alpha olefin of the ethylene and 3-20 carbon atoms which are used for an amorphous olefin system polymer, For example, ethylene/propylene, ethylene / 1-butene, ethylene / 1-hexene, Ethylene / 1-octene, ethylene / 4-methyl-1-pentene, ethylene / propylene / 1-butene, Ethylene / propylene / 1-hexene, ethylene / 1-butene / 1-hexene, propylene / 1-butene, propylene / 1-hexene, propylene / 1-octene, propylene / 4-methyl-1-pentene, propylene / 1-butene / 1-hexene is mentioned.

[0020]

From a viewpoint of heightening further the adhesive power of adhesive layer (ii) of the layered product for adhesion of this invention, as an amorphous olefin system polymer used for adhesive layer (ii), preferably, The sum total of the number of carbon atoms of an olefin chosen from the group which consists of alpha olefin with ethylene and 3-20 carbon atoms is an amorphous olefin system polymer produced by carrying out copolymerization of at least two or more sorts of olefins which are six or more.

[0021]

It is an amorphous olefin system polymer produced by carrying out copolymerization of at least two sorts of olefins more preferably chosen from the group which consists of alpha olefin with propylene and 4-20 carbon atoms.

[0022]

It is an amorphous propylene system polymer produced by carrying out copolymerization of at least one sort of olefins chosen from the group which consists of alpha olefin with 4-20 carbon atoms still more preferably, and the propylene.

[0023]

As the aforementioned amorphous propylene system polymer, they are propylene / 1-butene copolymer, propylene / 1-hexene copolymer, propylene / 1-octene copolymer, propylene / 4-methyl-1-pentene copolymer, and propylene / 1-butene / 1-hexene copolymer preferably.

[0024]

The amorphous olefin system polymer used for adhesive layer (ii) may contain the structural unit originating in monomers other than ethylene or alpha olefin with 3-20 carbon atoms, and cyclic olefin, a vinyl aromatic compound, and a polyene compound are mentioned as this monomer, for example.

[0025]

As the above-mentioned cyclic olefin, for example Norbornene, 5-methyl norbornene, 5-ethyl norbornene, 5-propyl norbornene, 5,6-dimethyl norbornene, 1-methyl norbornene, 7-methyl norbornene, 5 and 5, 6-trimethyl norbornene, 5-phenyl norbornene, 5-benzyl norbornene, 5-ethylidene norbornene, 5-vinyl norbornene, 1,4,5,8-dimethano- 1,2,3 and 4, 4a,5,8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-methyl-1,4,5,8-dimethano- 1,2,3 and 4, 4a,5,8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-ethyl-1,4,5,8-dimethano- 1,2,3 and 4, 4a,5,8, and 8a-octahydronaphthalene, 2,3-dimethyl- 1,4,5,8-dimethano- 1,2,3 and 4, 4a,5,8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-hexyl-1,4,5,8-dimethano- 1,2,3,4,4 a,5,8,8a-octahydronaphthalene, 2-ethylidene-1,4,5,8-dimethano- 1,2,3 and 4, 4a,5,8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-fluoro-1,4,5,8-dimethano- 1,2,3 and 4, 4a,5,8, and 8a-octahydronaphthalene, 1,5-dimethyl- 1,4,5,8-dimethano- 1,2,3 and 4, 4a,5,8, and 8a-octahydronaphthalene, To 2-cyclo, \*\*\*\*\*- 1,4,5,8-dimethano- 1,2,3 and 4, 4a,5,8, and 8a-octahydronaphthalene, 2,3-dichloro-1,4,5,8-dimethano- 1,2,3 and 4, 4a,5,8, and 8a-octahydronaphthalene, 2-isobutyl-1,4,5,8-dimethano- 1,2,3 and 4, 4a,5,8, and 8a-octahydronaphthalene, A 1,2-dihydrodicyclopentadiene, 5-chloro norbornene, 5,5-dichloro norbornene, 5-fluoro norbornene, 5,5,6-trifluoro-6-trifluoromethyl norbornene, 5-chloromethyl norbornene, 5-methoxy norbornene, 5, 6-dicarboxyl norbornene ANHAIDO rate, 5-dimethylamino norbornene, 5-cyano norbornene, cyclopentene, 3-methylcyclopentene, 4-methylcyclopentene, 3,4-dimethylcyclopentene, 3,5-dimethylcyclopentene, PUTEN etc. are mentioned [ to 3-chlorocyclopentene ] at KISEN and 3-methylcyclo, and are mentioned [ at cyclo ] to KISEN, 4-methylcyclohexene, a 3,4-dimethylcyclohexene, 3-chlorocyclohexene, and cyclo.

[0026]

As the above-mentioned vinyl aromatic compound, for example Styrene, alpha-methylstyrene, p-methylstyrene, vinylxylene, mono- KURORU styrene, dichloro styrene, mono- bromine styrene, and a jib -- ROM styrene, fluorostyrene, p-tert-butylstyrene, ethylstyrene, vinylnaphthalene, etc. are mentioned.

[0027]

As the above-mentioned polyene compound, a conjugate polyene compound and a disconjugate polyene compound are mentioned. As a conjugate polyene compound, an aliphatic series conjugate polyene compound and an alicycle fellows conjugate polyene compound are mentioned, and an aliphatic series disconjugate polyene compound, an alicycle fellows disconjugate polyene compound, and an aromatic disconjugate polyene compound are mentioned as a disconjugate polyene compound. These polyene compounds may have an alkoxy group, an aryl group, an aryloxy group, an aralkyl group, an aralkyloxy group, etc.

[0028]

As the above-mentioned aliphatic series conjugate polyene compound, for example 1,3-butadiene, Isoprene, 2-ethyl-1,3-butadiene, 2-propyl-1,3-butadiene, 2-isopropyl-1,3-butadiene, 2-hexyl-1,3-butadiene, 2,3-dimethyl-1,3-butadiene, 2,3-diethyl- 1,3-butadiene, 2-methyl-1,3-pentadiene, 2-methyl-1,3-hexadiene, 2-methyl-1,3-octadien, 2-methyl-1,3-decadiene, 2,3-dimethyl- 1,3-pentadiene, 2,3-dimethyl- 1,3-hexadiene, 2,3-dimethyl- 1,3-octadien, 2,3-dimethyl- 1,3-decadiene, etc. are mentioned.

[0029]

As the above-mentioned alicycle fellows conjugate polyene compound, for example A 2-methyl-1,3-cyclopentadiene, 2-methyl-1,3-cyclohexadiene, a 2,3-dimethyl- 1,3-

cyclopentadiene, 2,3-dimethyl- 1,3-cyclohexadiene, 2-chloro-1,3-butadiene, 2,3-dichloro-1,3-butadiene, 1-fluoro-1,3-butadiene, 2-chloro-1,3-pentadiene, a 2-chloro-1,3-cyclopentadiene, 2-chloro-1,3-cyclohexadiene, etc. are mentioned.

[0030]

As the above-mentioned aliphatic series disconjugate polyene compound, For example, 1,4-hexadiene, 1,5-hexadiene, 1, 6-heptadiene, 1, 6-octadien, 1, 7-octadien, 1, 8-nonadiene, 1,9-decadiene, 1,13-tetradecadiene, 1,5,9-decatrien, 3-methyl-1,4-hexadiene, 4-methyl-1,4-hexadiene, 5-methyl-1,4-hexadiene, 4-ethyl-1,4-hexadiene, 3-methyl-1,5-hexadiene, 3,3-dimethyl- 1,4-hexadiene, 3,4-dimethyl- 1,5-hexadiene, the 5-methyl- 1, 4-heptadiene, 5-ethyl-1,4-heptadiene, the 5-methyl- 1, 5-heptadiene, 6-methyl-1,5-heptadiene, the 5-ethyl- 1, 5-heptadiene, 3-methyl-1,6-heptadiene, the 4-methyl- 1, 6-heptadiene, 4,4-dimethyl- 1,6-heptadiene, 4-ethyl-1,6-heptadiene, 4-methyl-1,4-octadien, 5-methyl-1,4-octadien, 4-ethyl-1,4-octadien, 5-ethyl-1,4-octadien, the 5-methyl- 1, 5-octadien, 6-methyl-1,5-octadien, the 5-ethyl- 1, 5-octadien, 6-ethyl-1,5-octadien, the 6-methyl- 1, 6-octadien, 7-methyl-1,6-octadien, the 6-ethyl- 1, 6-octadien, 6-propyl-1,6-octadien, 6-butyl-1,6-octadien, 4-methyl-1,4-nonadiene, the 5-methyl- 1, 4-nonadiene, 4-ethyl-1,4-nonadiene, the 5-ethyl- 1, 4-nonadiene, 5-methyl-1,5-nonadiene, the 6-methyl- 1, 5-nonadiene, 5-ethyl-1,5-nonadiene, the 6-ethyl- 1, 5-nonadiene, 6-methyl-1,6-nonadiene, the 7-methyl- 1, 6-nonadiene, 6-ethyl-1,6-nonadiene, the 7-ethyl- 1, 6-nonadiene, 7-methyl-1,7-nonadiene, the 8-methyl- 1, 7-nonadiene, 7-ethyl-1,7-nonadiene, 5-methyl-1,4-decadiene, 5-ethyl-1,4-decadiene, 5-methyl-1,5-decadiene, 6-methyl-1,5-decadiene, 5-ethyl-1,5-decadiene, 6-ethyl-1,5-decadiene, 6-methyl-1,6-decadiene, 6-ethyl-1,6-decadiene, 7-methyl-1,6-decadiene, 7-ethyl-1,6-decadiene, 7-methyl-1,7-decadiene, 8-methyl-1,7-decadiene, 7-ethyl-1,7-decadiene, 8-ethyl-1,7-decadiene, 8-methyl-1,8-decadiene, 9-methyl-1,8-decadiene, 8-ethyl-1,8-decadiene, 6-methyl-1,6-undecadiene, 9-methyl-1,8-undecadiene, 6,10-dimethyl 1,5,9-undecatrien, 5,9-dimethyl-1,4,8-decatrien, 4-ethylidene 8-methyl-1,7-nonadiene, 13-ethyl-9-methyl-1,9,12-pentadecatrien, 5,9,13-trimethyl 1,4,8,12-tetradecadiene, 8,14,16-trimethyl 1,7,14-hexadecatrien, 4-ethylidene-12-methyl-1,11-pentadecadiene, etc. are mentioned.

[0031]

As the above-mentioned alicycle fellows disconjugate polyene compound, For example, a vinylcyclohexene, 5-vinyl 2-norbornene, 5-ethylidene-2-norbornene, 5-methylene-2-norbornene, 5-isopropenyl-2-norbornene, Cyclohexadiene, a dicyclopentadiene, cyclo-octadiene, 2,5-norbornadiene, the 2-methyl- 2, 5-norbornadiene, 2-ethyl-2,5-norbornadiene, 2,3-diisopropylidene- 5-norbornene, 2-ethylidene-3-isopropylidene-5-norbornene, 6-chloromethyl 5-isopropenyl-2-norbornene, 1,4-divinylcyclohexane, 1,3-divinylcyclohexane, 1,3-divinyl cyclopentane, 1,5-divinylcyclooctane, 1-allyl-4-vinylcyclohexane, 1,4-diarylcyclohexane, 1-allyl-5-vinylcyclooctane, 1,5-diarylcyclooctane, 1-allyl-4-isopropenylcyclohexane, 1-isopropenyl-4-vinylcyclohexane, 1-isopropenyl-3-vinyl cyclopentane, methyl tetrahydro indene, etc. are mentioned.

[0032]

As an aromatic disconjugate polyene compound, divinylbenzene, vinyl isopropenylbenzene, etc. are mentioned, for example.

[0033]

When it is an amorphous olefin system polymer produced by the amorphous olefin system polymer used for adhesive layer (ii) carrying out copolymerization of at least one



sort of olefins and ethylene which are chosen from the group which consists of alpha olefin with 3-20 carbon atoms, The content of the structural unit originating in the ethylene contained in an amorphous olefin system polymer, From a viewpoint of heightening the adhesive power of adhesive layer (ii), it is less than 70 mol % preferably, is less than 50 mol % more preferably, is less than 20 mol % still more preferably, and is 0-mol % much more preferably. However, the whole quantity of an amorphous olefin system polymer is made into 100-mol %.

[0034]

When it is an amorphous olefin system polymer produced by an amorphous olefin system polymer carrying out copolymerization of at least one sort of olefins and propylene which are chosen from the group which consists of alpha olefin with ethylene and 4-20 carbon atoms, The content of the structural unit originating in the propylene contained in an amorphous olefin system polymer, From a viewpoint of heightening the adhesive power of adhesive layer (ii), it is more than 50 mol % preferably, is more than 60 mol % more preferably, is more than 70 mol % still more preferably, is more than 80 mol % further much more preferably, and is more than 90 mol % further in addition much more preferably. However, the whole quantity of an amorphous olefin system polymer is made into 100-mol %.

[0035]

When it is an amorphous olefin system polymer produced by an amorphous olefin system polymer carrying out copolymerization of at least one sort of olefins and propylene which are chosen from the group which consists of alpha olefin with ethylene and 4-20 carbon atoms, The content of the structural unit originating in the propylene contained in an amorphous olefin system polymer, From a viewpoint of heightening the adhesive power in the low temperature of adhesive layer (ii), it is less than 99.9 mol % preferably, is less than 99 mol % more preferably, is less than 98.5 mol % still more preferably, and is less than 98 mol % further much more preferably. However, the whole quantity of an amorphous olefin system polymer is made into 100-mol %.

[0036]

The amorphism nature of an amorphous olefin system polymer is judged with the crystal melting peak observed by the -100-200 \*\* temperature requirement by a differential scanning calorimetry (DSC), its amount of crystal heat of fusion, and a crystallization peak and its crystallization heat quantity.

As an amorphous olefin system polymer, preferably, From a viewpoint of heightening the adhesive power of adhesive layer (ii), by a differential scanning calorimetry (DSC). -a 100-200 \*\* temperature requirement -- the amount of crystal heat of fusion -- the crystal melting peak and crystallization heat quantity of 1 or more J/g -- any of the crystallization peak of 1 or more J/g -- although -- it is an amorphous olefin system polymer which is not observed.

[0037]

From a viewpoint of heightening the adhesive power of adhesive layer (ii) preferably as an amorphous olefin system polymer,

$[y/(x+y)] \geq 0.3$  type (1)

It is an amorphous olefin system polymer which satisfies \*\*\*\*\*. It is more desirable,

$[y/(x+y)] \geq 0.5$  type (2)

It is an amorphous olefin system polymer which satisfies \*\*\*\*\*. It is still more

desirable,

$[y/(x+y)] \geq 0.8$  type (3)

It is an amorphous olefin system polymer which satisfies \*\*\*\*\*. It is further much more desirable,

$[y/(x+y)] = 1$  type (4)

It is an amorphous olefin system polymer which satisfies \*\*\*\*\*.

In the above-mentioned expression of relations, x expresses the content (mol %) of the structural unit originating in the ethylene contained in an amorphous olefin system polymer, and y expresses the content (mol %) of the structural unit originating in alpha olefin with 4-20 carbon atoms contained in an amorphous olefin system polymer.

However, the whole quantity of an amorphous olefin system polymer is made into 100-mol %.

[0038]

The limiting viscosity  $[\eta]$  of an amorphous olefin system polymer, When exfoliating from adherend after adhering to adherend, the layered product for adhesion of this invention, From a viewpoint of deterring the paste remainder, it is 0.1 or more dl/g preferably, is 0.3 or more dl/g more preferably, and is 0.5 or more dl/g still more preferably, and they are 0.7 or more dl/g further much more preferably.

[0039]

From a viewpoint of improving processability when carrying out the molding process of the layered product for adhesion of this invention, the above-mentioned limiting viscosity  $[\eta]$  is 10 or less dl/g preferably, is 7 or less dl/g more preferably, is 5 or less dl/g still more preferably, and is 4 or less dl/g further much more preferably.

The above-mentioned limiting viscosity  $[\eta]$  is measured using an ubellohde's viscosimeter in a 135 \*\* tetralin.

[0040]

After adhering the layered product for adhesion of this invention to adherend, the molecular weight distribution (Mw/Mn) of an amorphous olefin system polymer is three or less [ from a viewpoint of deterring the paste remainder ], when exfoliating from adherend. The above-mentioned molecular weight distribution is measured by the gel permeation chromatograph (GPC).

[0041]

The method of manufacturing as a manufacturing method of an amorphous olefin system polymer using a publicly known Ziegler-Natta catalyst or a publicly known single site catalyst is mentioned. It is the method of manufacturing from a viewpoint of improving heat resistance more, using a desirable publicly known single site catalyst, and a metallocene system catalyst and a non-metallocene system catalyst are mentioned as a single site catalyst, for example.

[0042]

As a metallocene system catalyst, for example JP,58-19309,A, JP,60-35005,A, JP,60-35006,A, JP,60-35007,A, JP,60-35008,A, JP,61-130314,A, The metallocene system catalyst of a statement is mentioned to JP,3-163088,A, JP,4-268307,A, JP,9-12790,A, JP,9-87313,A, JP,11-80233,A, the Patent Publication Heisei No. 508055 [ ten to ] gazette, etc.

[0043]

As a non-metallocene system catalyst, for example JP,10-316710,A, The non-

metallocene system catalyst of a statement is mentioned to JP,11-100394,A, JP,11-80228,A, JP,11-80227,A, the Patent Publication Heisei No. 513489 [ ten to ] gazette, JP,10-338706,A, the provisional-publication-of-a-patent table No. 71420 [ 11 to ] gazette, etc.

[0044]

Also in a single site catalyst, it is a metallocene system catalyst preferably from a viewpoint that it can obtain easily, having at least one cyclopentadiene form anion skeleton more preferably -- C<sub>1</sub> -- an opposite -- a palm -- it is a metallocene system catalyst using the transition metal complex of the 3rd fellows of the periodic table - the 12th fellows who have structure. As a manufacturing method using a metallocene system catalyst, the method of a statement is mentioned in the European patent laying-open-of-application No. 1,211,287 specification, for example.

[0045]

Publicly known resin and elastomers other than the amorphous olefin system polymer which is adhesive layer (ii) and is used may be used for adhesive layer (ii) of the layered product for adhesion of this invention if needed.

As the above-mentioned publicly known resin, for example Polyethylene system resin. (For example, high density polyethylene, medium density polyethylene, low density polyethylene, straight-chain-shape low density polyethylene (LLDPE), etc. are mentioned), Ethylene-vinylacetate copolymer resin, ethylene-acrylic acid copolymer resin, Ethylene-acrylic ester copolymer resin, ethylene-methacrylic acid copolymer resin, The ethylene-methacrylic-acid-ester copolymer resin, the ethylene-glycidyl methacrylate copolymer resin, The ethylene-acrylic acid ester glycidyl methacrylate copolymer resin, polybutene system resin and Polly 4-methyl-pentene- -- resin, polystyrene system resin, polyester system resin, polyamide system resin, polyphenylene ether system resin, polyacetal system resin, polycarbonate system resin, etc. are mentioned 1 system.

[0046]

As the above-mentioned elastomer, for example Styrene butadiene styrene block copolymer (SBS), Styrene isoprene styrene block copolymer (SIS), hydrogenation styrene isoprene styrene block copolymer (SEPS), Hydrogenation styrene butadiene styrene block copolymer (SEBS), Crude rubber, polybutadiene, liquid polybutadiene, and styrene butadiene random copolymer rubber, Polyacrylonitrile rubber, acrylonitrile butadiene copolymer rubber, Partially-hydrogenated acrylonitrile butadiene copolymer rubber, isobutylene isoprene rubber, Chloroprene rubber, fluorocarbon rubber, chlorosulfonated polyethylene, silicone rubber, urethane rubber, isobutylene-isoprene copolymer rubber, halogenation isobutylene-isoprene copolymer rubber, etc. are mentioned.

[0047]

If needed, by a publicly known method, a bridge may be constructed over adhesive layer (ii) and sulfur bridge construction, peroxide bridge construction, metal ion bridge construction, the Silang bridge construction, resin bridge construction, electron beam bridge construction, etc. are mentioned to it as bridge construction, for example.

As a cross linking agent, the cross linking agent of sulfur, phenol resin, a metallic oxide, metal hydroxide, metal chloride, p-quinonedioxime, and a bismaleimide system, etc. are mentioned.

In order to adjust bridge construction speed, it may use for a cross linking agent

combining a bridge construction accelerator, and an oxidizer like red lead oxide or dibenzo thiazoyl sulfide is mentioned to it as a bridge construction accelerator, for example.

It may use for a cross linking agent combining a dispersing agent like a metallic oxide or stearic acid, a zinc oxide, magnesium oxide, lead oxide, a calcium oxide, etc. are mentioned as the aforementioned metallic oxide, for example, and they are a zinc oxide and magnesium oxide preferably.

And dynamic bridge formation may be performed to adhesive layer (ii) under existence of a cross linking agent.

[0048]

It may use for adhesive layer (ii) combining rosin system resin, polyterpene system resin, synthetic petroleum resin, cumarone system resin, phenol system resin, xylene series resin, styrene resin, isoprene system resin, etc. if needed.

[0049]

As the above-mentioned rosin system resin, for example Natural rosin, polymerization rosin, partially-hydrogenated rosin, The esterification material (for example, glycerol ester, pentaerythritol ester, ethylene glycol ester, and methyl ester) of perfect hydrogenation rosin and these rosin, a rosin derivative (for example, disproportionation rosin, FUMARU-ized rosin and lime-ized rosin), etc. are mentioned.

[0050]

As the above-mentioned polyterpene system resin, for example An annular terpene. The homopolymer of for example, (an alpha pinene, beta-pinene, and a dipentene), the copolymer of the above-mentioned annular terpene, Terpene phenol system resin which is a copolymer of the above-mentioned annular terpene and a phenol system compound (phenol and bisphenol). (For example, alpha pinene phenol resin, dipentene- phenol resin and terpene bisphenol resin), aromatic denaturation terpene resin that is the copolymers of the above-mentioned annular terpene and an aromatic monomer, etc. are mentioned. As desirable polyterpene system resin, YS resin TO-105, KURIARON (above, Yasuhara Chemical trade name), Al Cong, rosin ester, a pen cell (above, trade name by the Arakawa chemicals company), etc. are mentioned, for example.

[0051]

As the above-mentioned synthetic petroleum resin, for example C<sub>5</sub> fraction of a naphtha-cracking oil, Aliphatic series system petroleum resin which is a hydrogenation thing of the homopolymers and copolymers of C<sub>6</sub> - C<sub>11</sub> fraction, and other olefin system fractions, these homopolymers, or a copolymer, aromatic system petroleum resin, alicycle fellows system petroleum resin, aliphatic series-alicyclic fellows copolymerization resin, etc. are mentioned.

As synthetic petroleum resin, the copolymer of the above-mentioned naphtha-cracking oil and the above-mentioned terpene, copolymerization system petroleum resin which is the hydrogenation things of this copolymer, etc. are mentioned, for example.

[0052]

As a C<sub>5</sub> fraction of the above-mentioned naphtha-cracking oil, preferably, They are mentioned by methylbutenes, pentenes, dicyclopentadiene, etc. and as methylbutenes, For example, isoprene, a cyclopentadiene, 1,3-pentadiene, a 2-methyl-1-butene, a 2-methyl-2-butene, etc. are mentioned, and 1-pentene, 2-pentene, etc. are mentioned as pentenes, for example.

As C<sub>6</sub> - a C<sub>11</sub> fraction, preferably, Indene, styrene, o-vinyltoluene, m-vinyltoluene, p-vinyltoluene, methylstyrene (for example, alpha-methylstyrene and beta-methylstyrene), methylindene, ethylindene, vinylxylene, propenylbenzene, etc. are mentioned.

And in addition, a butene, a hexene, a heptene, octene, butadiene, octadiene, etc. are preferably mentioned as an olefin system fraction.

[0053]

As the above-mentioned phenol system resin, the denaturation thing etc. of alkylphenol resin, the alkylphenol acetylene resin obtained by condensation with alkylphenol and acetylene, and these resin are mentioned, for example. Here, as the above-mentioned phenol system resin, they may be any of the novolak type resin which methylol-ized phenol by the acid catalyst, and the resol type resin methylol-ized by the alkali catalyst.

[0054]

As the above-mentioned xylene series resin, the xylene-formaldehyde resin which consists of m-xylene and formaldehyde, the modified resin to which added to this and the third component was made to react at it, etc. are mentioned, for example.

[0055]

As the above-mentioned styrene resin, the low-molecular-weight article of styrene, copolymerization resin of alpha-methylstyrene and vinyltoluene, copolymerization resin of styrene, acrylonitrile, and indene, etc. are mentioned, for example.

[0056]

The resin etc. which are produced by carrying out copolymerization of C<sub>10</sub> alicyclic compound and C<sub>10</sub> open chain compound which are dimerization things of isoprene as the above-mentioned isoprene system resin, for example are mentioned.

[0057]

Stabilizer, an additive agent, a bulking agent, a straight-mineral-oil system softener, etc. may be used for adhesive layer (ii) if needed.

As stabilizer, an antiaging agent, an antioxidant, anti-ozonant, an ultraviolet ray absorbent, light stabilizer, etc. are mentioned, for example.

As an additive agent, a spray for preventing static electricity, a slipping agent, an internal remover, colorant, a dispersing agent, anti blocking agents, lubricant, an antifogger, etc. are mentioned, for example.

As a bulking agent, glass fiber, carbon fiber, a metal fiber, a glass bead, mica, calcium carbonate, a potassium titanate whisker, talc, an aramid fiber, barium sulfate, a glass flake, a fluoro-resin, etc. are mentioned, for example.

As a straight-mineral-oil system softener, naphthene oil, paraffin series straight mineral oil, etc. are mentioned, for example.

[0058]

Fire retardant may be used for adhesive layer (ii) if needed. As fire retardant, a \*\*\*\* compound, chlorine-based fire retardant, brominated flame retardants, etc. are mentioned, for example.

As a \*\*\*\* compound, for example Ammonium polyphosphate, ethylene screw tris (2-cyanoethyl) phosphonium chloride, Tris (tribromophenyl) phosphate, tris (tribromophenyl) phosphate, tris (3-hydroxypropyl) phosphine oxide, etc. are mentioned.

As chlorine-based fire retardant, a chlorinated paraffin, chlorinated polyolefins, par chlorocyclopentadecane, etc. are mentioned, for example.

As brominated flame retardants, for example Hexabromobenzene, ECHIREMBISU

dibromo norbornane dicarboxyimide, An ethylene screw tetrabromo phthalimide, a tetrabromobisphenol A derivative, the tetrabromo bisphenol S, tetrabromo dipentaerythritol, etc. are mentioned.

These fire retardant may be used independently and may use at least two sorts together.  
[0059]

In adhesive layer (ii), the olefine-system-resin-composition thing of this invention may be fabricated at foam using a foaming agent if needed. As a foaming agent, an inorganic foaming agent, a nitroso compound, an azo compound, sulfonylhydrazide, etc. are mentioned, for example.

As an inorganic foaming agent, sodium bicarbonate, ammonium bicarbonate, ammonium carbonate, etc. are mentioned, for example.

As a nitroso compound, N,N'-dinitrosopentamethylenetetramine etc. are mentioned, for example.

As an azo compound, azocarbo NAMIDO, azo-isobutyro-dinitrile, etc. are mentioned, for example.

As sulfonylhydrazide, benzenesulphonyl hydrazine, a p,p'-oxyscrew (benzenesulphonyl hydrazide), tosyl hydrazide, tosyl hydrazide derivative, etc. are mentioned, for example. It may use for the above-mentioned foaming agent combining a foaming auxiliary, and salicylic acid, urea, a urea derivative, etc. are mentioned to it as a foaming auxiliary, for example.

[0060]

If needed, high-frequency-processing assistant \*\* may be used for adhesive layer (ii), and polar polymer is mentioned to it as high-frequency-processing assistant \*\*, for example, the copolymer of ethylene and at least one sort of polar monomers is mentioned to it.

As a polar monomer, the mono- S of monocarboxylic acid, dicarboxylic acid, and dicarboxylic acid, methacrylic acid ester, acrylic ester, the vinyl ester of saturated carboxylic acid, these acid, ionomers of ester, etc. are mentioned, for example.

As monocarboxylic acid, acrylic acid, methacrylic acid, Etah Kurile acid, crotonic acid, etc. are mentioned, As dicarboxylic acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid, etc. are mentioned, Methyl methacrylate etc. are mentioned as methacrylic acid ester, methyl acrylate, ethyl acrylate, etc. are mentioned as acrylic ester, and vinyl acetate, vinyl propionate, etc. are mentioned as vinyl ester of saturated carboxylic acid.

[0061]

As a method of blending other ingredients, the method of kneading with the usual kneading device is mentioned to the amorphous olefin system polymer used by adhesive layer (ii), for example. As a kneading device, a rubber mill, a Brabender mixer, a Banbury mixer, a pressurized kneader, one axis, or a twin screw extruder is mentioned, for example. Kneading devices may be a direct vent type and which [ open-end ] form, and are direct vent type devices which can be preferably replaced with inactive gas. Kneading temperature is usually 120-250 \*\*, and is 140-240 \*\* preferably. What is necessary is just to decide on kneading time suitably according to the kind of the kind of ingredient used, quantity, or kneading device. For example, when using kneading devices, such as a pressurized kneader and a Banbury mixer, it is usually about about 3 to 10 minutes.

The method of kneading each ingredient collectively as a method of blending the

ingredient used for the olefine-system-resin-composition thing of this invention and the multi stage division kneading method which adds the remainder and continues kneading after kneading a part of each ingredient are mentioned.

[0062]

Base material layer (i) used for the layered product for adhesion of this invention may be a monolayer, and may be a multilayer which consists of two-layer at least. Base material layer (i) may be a transparent layer, and may be the colored layer or the printed layer.

Base material layer (i) may be extended by 1 shaft orientations or 2 shaft orientations if needed. As the method of uniaxial stretching, the roll extending method is mentioned and the serial biaxial-stretching method which extends in other directions after extending in a lengthwise direction or a transverse direction, and simultaneous biaxial-stretching methods, such as the tubular extending method, are mentioned as the method of biaxial stretching, for example.

[0063]

As a manufacturing method of the layered product for adhesion of this invention, an extrusion coating method (it is also called "extrusion laminating method") and the heat laminating method are mentioned, for example.

[0064]

The thickness of the layered product for adhesion of this invention is usually about 0.001-5 mm, and is about 0.005-2 mm preferably. What is necessary is just to decide each thickness of base material layer (i) and adhesive layer (ii) according to the kind of adherend, and the physical properties (for example, blocking strength etc.) required of the layered product for adhesion.

[0065]

When extruding the amorphous olefin system polymer which contains the layered product for adhesion of this invention in base material layer (i) at adhesive layer (ii) and laminating and manufacturing it, it may ozonize on the film produced by carrying out melting extrusion of the amorphous olefin system polymer. That is, it may ozonize to the field which touches base material layer (i) among the fields of the film produced by carrying out melting extrusion of the aforementioned amorphous olefin system polymer.

[0066]

Ozonization is performed by spraying the gases (air etc.) in which ozone was included using the publicly known ozonation device from the diffuser on the nozzle or slit provided between the air gaps under a T die, for example on the film by which melting extrusion was carried out. And the amount of ozonization is usually 1 - 40 mg/m<sup>2</sup> to the passage unit area of the extruded film, and when low odor is required, 1 - 20 mg/m<sup>2</sup> is preferred.

[0067]

When manufacturing the layered product for adhesion of this invention as a roll by which the lap winding was carried out, from the viewpoint, i.e., the viewpoint of improving self-detachability, of raising the ease of pulling out of the adhesion film from a roll, a releasing paper may be inserted into a roll or a remover may be applied to the back of a base material layer.

As a remover, a silicone series remover and a non-silicone series remover are mentioned. As a silicone series remover, a heat-hardened type silicone series remover, a photo-curing type silicone series remover, the copolymer remover of silicone and other polymer, and

the blend system remover of silicone and other polymer are mentioned, for example. As a non-silicone series remover, long chain alkyl polymer, polyolefine, and the remover that uses a fluorine compound as the main ingredients are mentioned, for example.

[0068]

As a field for which the layered product for adhesion of this invention is used, an electronics field, the automobile field, medical science and the hygienic-goods field, and a residence and the construction field are mentioned.

As an electronics field, the back grind tape for semiconductor wafers, a dicing tape, the masking tape for electronic-parts conveyance, the masking tape for printed circuit boards, etc. are mentioned, for example.

the guard film for protecting as an automobile field, for example until it crosses the film for windowpane protection, the film for baking finish, and a car to a user, marking FURUMU for a display, the marking film for an ornament, the sponge tape for a buffer, protection and heat insulation / noise control, etc. are mentioned.

The tape etc. which are used as medical science and a hygienic-goods field, for example since an adhesive bandage and percutaneous absorption pasting medicine are fixed are mentioned.

As a residence and a construction field, the object for electric insulation, the object for discernment, the object for ductworks, the object for windowpane protection, the object for care of health, the object for a package, the object for packing, the object for clerical work, home use, the object for immobilization, the object for union, an adhesion film, a protective film for repair, etc. are mentioned, for example.

[0069]

In order that especially the layered product for adhesion of this invention may protect the surface of a synthetic resin board, a stainless plate (for example, for construction materials), an aluminum board, fancy plywood, a steel plate, a glass plate, home electronics, a precision instrument, and the automatic car body at the time of manufacture, In order to prevent an article with the crack at the time of putting, keeping or conveying, and in order to prevent an article with the crack at the time of carrying out fabricating (for example, bending and press working of sheet metal), it is used suitably.

[Example]

[0070]

Hereafter, an example and a comparative example explain this invention still in detail. Physical-properties measurement of this invention was performed by the following methods.

(1) Monomer composition of an amorphous olefin system polymer (unit: mol %)

Based on the measurement result of a  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum, it computed using the nuclear magnetic resonance apparatus (product [ made by Bruker ] trade name AC-250).

Specifically in the  $^{13}\text{C}$ -NMR spectrum, the composition ratio of a propylene unit and 1-butene unit was computed from the intensity ratio of the spectral intensity of the methyl carbon of propylene unit origin, and the methyl carbon spectrum of 1-butene unit origin.

[0071]

(2) Limiting viscosity ([eta], unit:dl/g)

In 135 \*\*, it carried out using the ubellohde's viscosimeter. The concentration c of the amorphous olefin system polymer per tetralin unit volume adjusted the tetralin solution of 0.6 and the amorphous olefin system polymer which is 1.0 or 1.5mg/ml, and measured



the limiting viscosity at 135 \*\*. The average value of 3 times of the values obtained by carrying out duplicate measurement 3 times by each concentration was made into the specific viscosity ( $\eta_{sp}$ ) in the concentration, and the value which carried out zero extrapolation of the c of  $\eta_{sp}/c$  was calculated as limiting viscosity  $[\eta]$ .

[0072]

(3) Molecular weight distribution (Mw/Mn)

By the gel permeation chromatograph (GPC) method, on condition of the following, weight average molecular weight (Mw) and a number average molecular weight (Mn) were measured, and molecular weight distribution (Mw/Mn) was computed.

Device: Product made by Waters 150 C ALC/GPC

Column: Showa Denko K.K. make Shodex Packed ColumnA-80M 2 \*\*

Temperature: 140 \*\*

Solvent: o-dichlorobenzene

The elution solvent rate of flow: 1.0 ml/min

Sample concentration : 1mg/ml

Measurement injection rate: 400microl

Molecular-weight standard substance: Standard polystyrene

Detector: Differential refraction

[0073]

(4) A crystal melting peak (unit: \*\*), the amount (J/g) of crystal heat of fusion, a crystallization peak (unit: \*\*), crystallization heat quantity (J/g)

It measured on condition of the following using the differential scanning calorimeter (DSC220C by the SEIKO electronic-industry company: input compensation DSC).

(i) With 30 \*\* the heating rate for /, to 200 \*\*, temperature up of about 5 mg of the samples was carried out, and they were held for 5 minutes after temperature-up completion from the room temperature.

(ii) Subsequently, with 200 \*\* to 10 \*\* the temperature falling speed for /, the temperature was lowered to -100 \*\* and it held for 5 minutes after the completion of a temperature fall. The peak which is this (ii) and is observed is a crystallization peak, and the peak area checked the existence of a crystallization peak of 1J/g or more.

(iii) Subsequently, temperature up was carried out to 200 \*\* with -100 \*\* to 10 \*\* the heating rate for /. The peak which is this (iii) and is observed is a melting peak of a crystal, and the peak area checked the existence of the melting peak of 1 or more J/g.

[0074]

(5) Melt flow rate (MFR, 10 unit:g / minutes)

According to JIS-K-7210, it measured on with the load 21.18N and a temperature of 230 \*\* conditions.

[0075]

(6) Peel strength (unit: N/cm) of an adhesion film

According to JIS-Z-0237, adhesion film and SUS304 steel plate tore off 180 degrees, and adhesive power was measured under -10 \*\*, 23 \*\*, and 60 \*\* atmosphere.

[0076]

<Example 1>

[1] Manufacture of an amorphous olefin system polymer

In the curing units made from SUS of 100L provided with the agitator, copolymerization of propylene and the 1-butene was continuously carried out by the following methods,

using hydrogen as molecular weight regulation, and the propylene-1-butene copolymer which is equivalent to the amorphous alpha olefin system polymer of this invention was obtained.

From the lower part of curing units, with the speed of supply of 100L / time, propylene was supplied with the speed of supply of 24.00kg/hour, and 1-butene was continuously supplied for the hexane as a polymerization solvent with the speed of supply of 1.81kg/hour, respectively.

From the upper part of curing units, the reaction mixture was continuously extracted so that the reaction mixture in curing units might hold the quantity of 100L.

From the lower part of curing units, dimethylsilyl (tetramethylcyclopentadienyl) (3-tert-butyl-5-methyl-2-phenoxy) titanium dichloride as an ingredient of a polymerization catalyst with the speed of supply of 0.005g/hour. Triphenylmethyl tetrakis (pentafluorophenyl) borate was supplied with the speed of supply of 0.298g/hour, and triisobutylaluminum was continuously supplied with the speed of supply of 2.315g/hour, respectively.

The copolymerization reaction was performed at 45 °C by making the jacket attached to the exterior of curing units circulate through cooling water.

the monomer after adding a little ethanol to the reaction mixture continuously extracted from the upper part of curing units and making it suspend a polymerization reaction -- and backwashing by water being carried out, and, [ rank second and ] By removing a solvent with steam by underwater [ a lot of ], the propylene-1-butene copolymer was obtained and reduced pressure drying of this was carried out at 80 °C one whole day and night. The generation rate of this copolymer was 7.10kg/hour.

The physical-properties evaluation result of the obtained propylene-1-butene copolymer was shown in Table 1.

If content (mol %) of the structural unit which originates the content (mol %) of the structural unit originating in the ethylene in this copolymer in alpha olefin with x and 4-20 carbon atoms is set to y, It is  $x=0$  and  $y=4$ , and since it is set to  $[y/(x+y)]=1$ , the requirements for the amorphous olefin system polymer which is adhesive layer (ii) and is used are satisfied.

[0077]

[Table 1]

[0078]

[2] Manufacture of a layered product

It laminated by 1-mm thickness by using as an adhesive layer the amorphous olefin system polymer manufactured by [1] to this corona treatment Men at one side using the film of the ethylene tetrafluoroethylene which activated the surface by corona treatment as a substrate. Lamination was carried out by thermo compression bonding by 150 \*\* and the pressing method for 2 minutes.

The result measured by a part for 180-degree exfoliation and exfoliation speed 100mm/about the adhesive strength between a substrate and an adhesive layer was shown in Table 2. As a technique by which the delivery nature at the time of rolling round an adhesion film is evaluated, two sheets were piled up so that an adhesive face and a substrate side might contact, temporality of the layered product created previously was carried out for one day at the room temperature, and the detachability was observed. This sample exfoliated between the adhesive layer of the original layered product of the 1st sheet, and the base material layer of the layered product of the 2nd sheet, and it was judged with delivery nature being good.

[0079]

<Comparative example 1>

It carried out like Example 1 except having used as a substrate the ethylene tetrafluoroethylene by which corona treatment is not carried out.

[0080]

<Comparative example 2>

It carried out like Example 1 except having used as a substrate the ethylene tetrafluoroethylene by which double-sided corona treatment is carried out. When the delivery nature of this sample is evaluated, between [ a part of ] the base material layer of the layered product of the 2nd sheet and the stratum disjunctum of an adhesive layer tends to exfoliate, and it was judged with delivery nature being poor.

[0081]

[Table 2]

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
基材層と粘着剤層の 剥離強度 (N／c m)	0 . 7	0 . 2	0 . 7
繰り出し性	良好	良好	不良

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2006-104246

(P2006-104246A)

(43) 公開日 平成18年4月20日(2006.4.20)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C 09 J 7/02 (2006.01)	C 09 J 7/02 Z	4 J 00 4

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2004-289728 (P2004-289728)	(71) 出願人	000002093
(22) 出願日	平成16年10月1日(2004.10.1)		住友化学株式会社
			東京都中央区新川二丁目27番1号
		(74) 代理人	100093285
			弁理士 久保山 隆
		(74) 代理人	100113000
			弁理士 中山 亨
		(74) 代理人	100119471
			弁理士 榎本 雅之
		(72) 発明者	藤田 晴教
			千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学株
			式会社内
		Fターム(参考)	4J004 AA07 AB01 CC03 CD01

(54) 【発明の名称】 粘着用積層体

## (57) 【要約】

【課題】 基材層と粘着層の間の接着力が改善され、粘着積層体を繰り出す時や被着体から剥離する時に、基材層と粘着層の剥離が起こりにくい粘着用積層体を提供する。

【解決手段】 下記の基材層(i)の表面活性化処理が施された片面(a)に下記の粘着剤層(ii)が積層されてなる粘着用積層体。

基材層(i)：熱可塑性樹脂を含有する基材層であって、片面(a)に表面活性化処理が施されており、その反対面(b)には表面活性化処理が施されていないか、または、前記片面(a)に施された表面活性化処理よりも低い表面活性化処理が施されている基材層。

粘着剤層(ii)：エチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも2種のオレフィンを共重合して得られ、分子量分布(Mw/Mn)が3以下である非晶性オレフィン系重合体を含有する粘着剤層。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

下記の基材層 (i) の表面活性化処理が施された片面 (a) に下記の粘着剤層 (ii) が積層されてなる粘着用積層体。

基材層 (i) : 熱可塑性樹脂を含有する基材層であって、片面 (a) に表面活性化処理が施されており、その反対面 (b) には表面活性化処理が施されていないか、または、前記片面 (a) に施された表面活性化処理よりも低い表面活性化処理が施されている基材層。

粘着剤層 (ii) : エチレンおよび炭素原子数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも 2 種のオレフィンを共重合して得られ、分子重量分布 ( $M_w/M_n$ ) が 3 以下である非晶性オレフィン系重合体を含有する粘着剤層。

10

## 【請求項 2】

粘着剤層 (ii) に含有される非晶性オレフィン系重合体が、エチレンおよび炭素原子数 3 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれたオレフィンの炭素原子数の合計が 6 以上である少なくとも 2 種のオレフィンを共重合して得られ、下記式 (1) の関係を充足する非晶性オレフィン系重合体である請求項 1 記載の粘着用積層体。

$$[y/(x+y)] \geq 0.3 \quad \text{式 (1)}$$

(x は非晶性オレフィン系重合体に含有されるエチレンに由来する構造単位の含有量 (モル%) を表し、y は非晶性オレフィン系重合体に含有される炭素原子数 4 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンに由来する構造単位の含有量 (モル%) を表す。ただし、非晶性オレフィン系重合体の全量を 100 モル% とする。)

20

## 【請求項 3】

粘着剤層 (ii) に含有される非晶性オレフィン系重合体が、炭素原子数 4 ~ 20 の  $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも 1 種のオレフィンと、プロピレンとを共重合して得られる非晶性プロピレン系重合体である請求項 1 記載の粘着用積層体。

## 【請求項 4】

表面活性化処理が、コロナ放電処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、電子線照射処理およびフレイムプラズマ処理からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の処理である請求項 1 記載の粘着用積層体。

## 【請求項 5】

基材層 (i) がフッ素系樹脂を含有する基材層である請求項 1 記載の粘着用積層体。

30

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は粘着用積層体に関するものである。詳しくは、基材層と粘着層の間の接着力が改善され、粘着積層体を繰り出す時や被着体から剥離する時に、基材層と粘着層の剥離が起こりにくい粘着用積層体に関するものである。

## 【背景技術】

## 【0002】

粘着フィルムまたはシートとして用いられる粘着用積層体には、基材層に粘着剤を押出法によって積層して製造される粘着用積層体があり、その粘着剤としては、従来から低密度ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、スチレン系ゴム等の樹脂が用いられて来た。

40

## 【0003】

そして、さらに粘着剤の粘着力を改良された粘着フィルムとして、例えば、特開 2002-302659 号公報に、熱可塑性樹脂からなる基材層と、特定の要件を充足するオレフィン共重合体からなる粘着剤層とからなる粘着フィルムが記載されている。

## 【0004】

【特許文献 1】 特開 2002-302659 号公報

## 【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

50

## 【0005】

上記の特開2002-302659号公報に記載されている粘着フィルムにおいても、粘着積層体を繰り出す時や被着体から剥離する時に、基材層と粘着層の剥離が起こることがあり、市場の要求を満足させるためには、さらなる改良が求められていた。

本発明の目的は、基材層と粘着層の間の接着力が改善され、粘着積層体を繰り出す時や被着体から剥離する時に、基材層と粘着層の剥離が起こりにくい粘着用積層体を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0006】

かかる実情において、本発明者らは、鋭意検討の結果、本発明が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。 10

すなわち本発明は、

下記の基材層(i)の表面活性化処理が施された片面(a)に下記の粘着剤層(ii)が積層されてなる粘着用積層体に係るものである。

基材層(i)：熱可塑性樹脂を含有する基材層であって、片面(a)に表面活性化処理が施されており、その反対面(b)には表面活性化処理が施されていないか、または、前記片面(a)に施された表面活性化処理よりも低い表面活性化処理が施されている基材層。

粘着剤層(ii)：エチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも2種のオレフィンを共重合して得られ、分子量分布(Mw/Mn)が3以下である非晶性オレフィン系重合体を含有する粘着剤層。 20

## 【発明の効果】

## 【0007】

本発明によれば、基材層と粘着層の間の接着力が改善され、粘着積層体を繰り出す時や被着体から剥離する時に、基材層と粘着層の剥離が起こりにくい粘着用積層体を得ることができる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0008】

本発明の基材層(i)に用いられる熱可塑性樹脂としては、ポリプロピレン系樹脂、ポリエチレン系樹脂やフッ素系樹脂が挙げられる。

ポリプロピレン系樹脂としては、例えば、結晶性ポリプロピレン、プロピレンの単独重合体、プロピレンと少量の $\alpha$ -オレフィンとのランダム共重合体またはブロック共重合体等が挙げられる。 30

## 【0009】

ポリエチレン系樹脂としては、例えば、低密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン等が挙げられる。

## 【0010】

フッ素系樹脂としては、例えば、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体(ETFE)、ポリ弗化ビニリデン(PVdF)、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体(PFA)等が挙げられる。 40

## 【0011】

また、基材層(i)に用いられる熱可塑性樹脂としては、例えば、ポリ-4-メチルペンテン-1、エチレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、 $\alpha$ -オレフィン単位を主単位とするプロピレン- $\alpha$ -オレフィン共重合体、エチレン-エチルアクリレート共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-メチルメタクリレート共重合体、エチレン-n-ブチルアクリレート共重合体等が挙げられる。

そして、上記の基材層(i)に用いられる熱可塑性樹脂を単独で用いても良く、少なくとも2種を併用しても良い。

また、基材層(i)に用いられる熱可塑性樹脂には、必要に応じて、基材層(i)の表面に滑り性を付与するために、離型剤等の添加剤を加えても良い。 50

## 【0012】

基材層 (i) に用いられる熱可塑性樹脂として、好ましくは、基材層 (i) の反対面 (b) と粘着剤層 (ii) の剥離性に優れ、剥離紙を使用せずに基材層 (i) と粘着剤層 (ii) の2層構成としても繰り出し性が良好な粘着用積層体を得ることができるという観点から、フッ素系樹脂である。

## 【0013】

基材層 (i) の片面 (a) に施される表面活性化処理としては、例えば、コロナ放電処理、プラズマ処理、紫外線照射処理、電子線照射処理およびフレームプラズマ処理からなる群から選ばれる少なくとも1種の処理が挙げられる。

コロナ放電処理は、例えば、公知のコロナ放電処理装置を用い、発生させたコロナ雰囲気 10  
にプラスチック基材を通過させることによって施される。

## 【0014】

プラズマ処理は、例えば、公知のプラズマ処理装置を用い、0.1～5 Torr の圧力で200～1000 W の出力でアルゴン、ヘリウム、クリプトン、ネオン、キセノン、水素、窒素、酸素、空気などの単体、または混合気体を電氣的に励起し、帯電粒子を除去し電氣的に中性とした励起気体をプラスチック基材に接触させることによって施される。プラズマ処理の処理時間は、通常10～60秒、好ましくは20～40秒である。

## 【0015】

紫外線照射処理は、例えば、200～400 nm の波長の紫外線を基材の表面に照射することによって施される。紫外線照射処理の処理時間は、通常10～60秒、好ましくは 20  
20～40秒である。

## 【0016】

電子線照射処理は、例えば、公知の電子線照射装置を用いて施される。具体的には、電子線加速器により発生させた電子線をプラスチック基材に照射することによって施される。電子線照射線量は、5 kGy 以上、好ましくは15～200 kGy、さらに好ましくは30～200 kGy である。なお、ここでいう電子線照射線量とは、照射装置の入り口側におけるプラスチック基材のライン速度に対して設定されるものである。

## 【0017】

フレームプラズマ処理は、天然ガスやプロパンを燃焼させた時に生じる火炎内のイオン化したプラズマを基材に吹き付けることによって施される。 30

## 【0018】

基材層 (i) の反対面 (b) は、表面活性化処理が施されていない面、または、前記片面 (a) に施された表面活性化処理よりも低い表面活性化処理が施されている面である。

前記片面 (a) に施された表面活性化処理よりも低い表面活性化処理が施されているとは、例えば、コロナ放電処理による表面活性化処理であればコロナ処理密度 (W×分/m<sup>2</sup>) を面 (a) よりも低く処理されていることを言う。

## 【0019】

粘着剤層 (ii) に含有される非晶性オレフィン系重合体は、エチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも2種のオレフィンを共重合して得られ、分子量分布 (Mw/Mn) が3以下である非晶性オレフィン系重合体である。 40

非晶性オレフィン系重合体に用いられる炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、鎖状オレフィンが挙げられ、鎖状オレフィンとしては直鎖状オレフィンまたは分岐状オレフィン等が挙げられる。

そして、直鎖状オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン等が挙げられ、分岐状オレフィンとしては、例えば、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、2-エチル-1-ヘキセン、2, 2, 4-トリ 50

メチル-1-ペンテン等が挙げられる。

非晶性オレフィン系重合体に用いられるエチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも2種のオレフィンの組み合わせとしては、例えば、エチレン/プロピレン、エチレン/1-ブテン、エチレン/1-ヘキセン、エチレン/1-オクテン、エチレン/4-メチル-1-ペンテン、エチレン/プロピレン/1-ブテン、エチレン/プロピレン/1-ヘキセン、エチレン/1-ブテン/1-ヘキセン、プロピレン/1-ブテン、プロピレン/1-ヘキセン、プロピレン/1-オクテン、プロピレン/4-メチル-1-ペンテン、プロピレン/1-ブテン/1-ヘキセン等が挙げられる。

#### 【0020】

本発明の粘着用積層体の粘着剤層(i i)の粘着力を更に高めるという観点から、粘着剤層(i i)に用いられる非晶性オレフィン系重合体として、好ましくは、エチレンおよび炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれたオレフィンの炭素原子数の合計が6以上である少なくとも2種以上のオレフィンを共重合して得られる非晶性オレフィン系重合体である。

#### 【0021】

より好ましくは、プロピレン及び炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも2種のオレフィンを共重合して得られる非晶性オレフィン系重合体である。

#### 【0022】

さらに好ましくは、炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれた少なくとも1種のオレフィンと、プロピレンとを共重合して得られる非晶性プロピレン系重合体である。

#### 【0023】

前記の非晶性プロピレン系重合体として、好ましくは、プロピレン/1-ブテン共重合体、プロピレン/1-ヘキセン共重合体、プロピレン/1-オクテン共重合体、プロピレン/4-メチル-1-ペンテン共重合体、プロピレン/1-ブテン/1-ヘキセン共重合体である。

#### 【0024】

粘着剤層(i i)に用いられる非晶性オレフィン系重合体は、エチレンまたは炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィン以外の単量体に由来する構造単位を含有していてもよく、該単量体としては、例えば、環状オレフィン、ビニル芳香族化合物、ポリエン化合物が挙げられる。

#### 【0025】

上記環状オレフィンとしては、例えば、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-プロピルノルボルネン、5,6-ジメチルノルボルネン、1-メチルノルボルネン、7-メチルノルボルネン、5,5,6-トリメチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、5-エチリデンノルボルネン、5-ビニルノルボルネン、1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジメチル-1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-ヘキシル-1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-エチリデン-1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-フルオロ-1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、1,5-ジメチル-1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2-シクロヘキシル-1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン、2,3-ジクロロ-1,4,5,8-ジメ

10

20

30

40

50



タノー 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、2-イソブチル-1, 4, 5, 8-ジメタノー 1, 2, 3, 4, 4a, 5, 8, 8a-オクタヒドロナフタレン、1, 2-ジヒドロジシクロペンタジエン、5-クロロノルボルネン、5, 5-ジクロロノルボルネン、5-フルオロノルボルネン、5, 5, 6-トリフルオロ-6-トリフルオロメチルノルボルネン、5-クロロメチルノルボルネン、5-メトキシノルボルネン、5, 6-ジカルボキシノルボルネンアンハイドレート、5-ジメチルアミノノルボルネン、5-シアノノルボルネン、シクロペンテン、3-メチルシクロペンテン、4-メチルシクロペンテン、3, 4-ジメチルシクロペンテン、3, 5-ジメチルシクロペンテン、3-クロロシクロペンテン、シクロヘキセン、3-メチルシクロヘキセン、4-メチルシクロヘキセン、3, 4-ジメチルシクロヘキセン、3-クロロシクロヘキセン、シクロヘプテン等が挙げられる。

10

#### 【0026】

上記ビニル芳香族化合物としては、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、p-メチルスチレン、ビニルキシレン、モノクロルスチレン、ジクロルスチレン、モノプロムスチレン、ジプロムスチレン、フルオロスチレン、p-tert-ブチルスチレン、エチルスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。

#### 【0027】

上記ポリエン化合物としては、共役ポリエン化合物や非共役ポリエン化合物が挙げられる。共役ポリエン化合物としては、脂肪族共役ポリエン化合物や脂環族共役ポリエン化合物が挙げられ、非共役ポリエン化合物としては、脂肪族非共役ポリエン化合物、脂環族非共役ポリエン化合物や芳香族非共役ポリエン化合物が挙げられる。これらのポリエン化合物は、アルコキシ基、アリール基、アリールオキシ基、アラルキル基、アラルキルオキシ基等を有していてもよい。

20

#### 【0028】

上記の脂肪族共役ポリエン化合物としては、例えば、1, 3-ブタジエン、イソプレン、2-エチル-1, 3-ブタジエン、2-プロピル-1, 3-ブタジエン、2-イソプロピル-1, 3-ブタジエン、2-ヘキシル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジエチル-1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ヘキサジエン、2-メチル-1, 3-オクタジエン、2-メチル-1, 3-デカジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-ヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-オクタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-デカジエン等が挙げられる。

30

#### 【0029】

上記の脂環族共役ポリエン化合物としては、例えば、2-メチル-1, 3-シクロペンタジエン、2-メチル-1, 3-シクロヘキサジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-シクロペンタジエン、2, 3-ジメチル-1, 3-シクロヘキサジエン、2-クロロ-1, 3-ブタジエン、2, 3-ジクロロ-1, 3-ブタジエン、1-フルオロ-1, 3-ブタジエン、2-クロロ-1, 3-ペンタジエン、2-クロロ-1, 3-シクロペンタジエン、2-クロロ-1, 3-シクロヘキサジエン等が挙げられる。

#### 【0030】

上記の脂肪族非共役ポリエン化合物としては、例えば、1, 4-ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、1, 6-ヘプタジエン、1, 6-オクタジエン、1, 7-オクタジエン、1, 8-ノナジエン、1, 9-デカジエン、1, 13-テトラデカジエン、1, 5, 9-デカトリエン、3-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、4-エチル-1, 4-ヘキサジエン、3-メチル-1, 5-ヘキサジエン、3, 3-ジメチル-1, 4-ヘキサジエン、3, 4-ジメチル-1, 5-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘプタジエン、5-エチル-1, 4-ヘプタジエン、5-メチル-1, 5-ヘプタジエン、6-メチル-1, 5-ヘプタジエン、5-エチル-1, 5-ヘプタジエン、3-メチル-1, 6-ヘプタジエン、4-メチル-1, 6-ヘプタジエン、4, 4-ジメチル-1, 6-ヘプタジエン、4-エチル-1,

40

50

6-ヘプタジエン、4-メチル-1, 4-オクタジエン、5-メチル-1, 4-オクタジエン、4-エチル-1, 4-オクタジエン、5-エチル-1, 4-オクタジエン、5-メチル-1, 5-オクタジエン、6-メチル-1, 5-オクタジエン、5-エチル-1, 5-オクタジエン、6-エチル-1, 5-オクタジエン、6-メチル-1, 6-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、6-エチル-1, 6-オクタジエン、6-プロピル-1, 6-オクタジエン、6-ブチル-1, 6-オクタジエン、4-メチル-1, 4-ノナジエン、5-メチル-1, 4-ノナジエン、4-エチル-1, 4-ノナジエン、5-エチル-1, 4-ノナジエン、5-メチル-1, 5-ノナジエン、6-メチル-1, 5-ノナジエン、5-エチル-1, 5-ノナジエン、6-エチル-1, 5-ノナジエン、6-メチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 6-ノナジエン、6-エチル-1, 6-ノナジエン、7-エチル-1, 6-ノナジエン、7-メチル-1, 7-ノナジエン、8-メチル-1, 7-ノナジエン、7-エチル-1, 7-ノナジエン、5-メチル-1, 4-デカジエン、5-エチル-1, 4-デカジエン、5-メチル-1, 5-デカジエン、6-メチル-1, 5-デカジエン、5-エチル-1, 5-デカジエン、6-エチル-1, 5-デカジエン、6-メチル-1, 6-デカジエン、6-エチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 6-デカジエン、7-エチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 7-デカジエン、8-メチル-1, 7-デカジエン、7-エチル-1, 7-デカジエン、8-エチル-1, 7-デカジエン、8-メチル-1, 8-デカジエン、9-メチル-1, 8-デカジエン、8-エチル-1, 8-デカジエン、6-メチル-1, 6-ウンデカジエン、9-メチル-1, 8-ウンデカジエン、6, 10-ジメチル-1, 5, 9-ウンデカトリエン、5, 9-ジメチル-1, 4, 8-デカトリエン、4-エチリデン-8-メチル-1, 7-ノナジエン、13-エチル-9-メチル-1, 9, 12-ペンタデカトリエン、5, 9, 13-トリメチル-1, 4, 8, 12-テトラデカジエン、8, 14, 16-トリメチル-1, 7, 14-ヘキサデカトリエン、4-エチリデン-12-メチル-1, 11-ペンタデカジエン等が挙げられる。

10

20

30

40

50

#### 【0031】

上記の脂環族非共役ポリエン化合物としては、例えば、ビニルシクロヘキセン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、シクロヘキサジエン、ジシクロペンタジエン、シクロオクタジエン、2, 5-ノルボルナジエン、2-メチル-2, 5-ノルボルナジエン、2-エチル-2, 5-ノルボルナジエン、2, 3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、1, 4-ジビニルシクロヘキサン、1, 3-ジビニルシクロヘキサン、1, 3-ジビニルシクロペンタン、1, 5-ジビニルシクロオクタン、1-アリル-4-ビニルシクロヘキサン、1, 4-ジアリルシクロヘキサン、1-アリル-5-ビニルシクロオクタン、1, 5-ジアリルシクロオクタン、1-アリル-4-イソプロペニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-4-ビニルシクロヘキサン、1-イソプロペニル-3-ビニルシクロペンタン、メチルテトラヒドロインデン等が挙げられる。

#### 【0032】

芳香族非共役ポリエン化合物としては、例えば、ジビニルベンゼン、ビニルイソプロペニルベンゼン等が挙げられる。

#### 【0033】

粘着剤層 (i i) に用いられる非晶性オレフィン系重合体が、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィンとエチレンとを共重合して得られる非晶性オレフィン系重合体である場合、非晶性オレフィン系重合体に含有されるエチレンに由来する構造単位の含有量は、粘着剤層 (i i) の粘着力を高めるという観点から、好ましくは70モル%以下であり、より好ましくは50モル%以下であり、さらに好ましくは20モル%以下であり、一層好ましくは0モル%である。ただし、非晶性オレフィン系重合体の全量を100モル%とする。

## 【0034】

非晶性オレフィン系重合体が、エチレンおよび炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィンとプロピレンとを共重合して得られる非晶性オレフィン系重合体である場合、非晶性オレフィン系重合体に含有されるプロピレンに由来する構造単位の含有量は、粘着剤層(i i)の粘着力を高めるという観点から、好ましくは50モル%以上であり、より好ましくは60モル%以上であり、さらに好ましくは70モル%以上であり、さらに一層好ましくは80モル%以上であり、さらになお一層好ましくは90モル%以上である。ただし、非晶性オレフィン系重合体の全量を100モル%とする。

## 【0035】

10

また、非晶性オレフィン系重合体が、エチレンおよび炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種のオレフィンとプロピレンとを共重合して得られる非晶性オレフィン系重合体である場合、非晶性オレフィン系重合体に含有されるプロピレンに由来する構造単位の含有量は、粘着剤層(i i)の低温での粘着力を高めるという観点から、好ましくは99.9モル%以下であり、より好ましくは99モル%以下であり、さらに好ましくは98.5モル%以下であり、さらに一層好ましくは98モル%以下である。ただし、非晶性オレフィン系重合体の全量を100モル%とする。

## 【0036】

非晶性オレフィン系重合体の非晶性は、示差走査熱量測定(DSC)によって、-100～200℃の温度範囲に、観測される結晶融解ピークとその結晶融解熱量、および、結晶化ピークとその結晶化熱量によって判断される。

20

非晶性オレフィン系重合体として、好ましくは、粘着剤層(i i)の粘着力を高めるという観点から、示差走査熱量測定(DSC)によって、-100～200℃の温度範囲に、結晶融解熱量が1J/g以上の結晶融解ピークおよび結晶化熱量が1J/g以上の結晶化ピークのいずれもが観測されない非晶性オレフィン系重合体である。

## 【0037】

また、非晶性オレフィン系重合体として、好ましくは、粘着剤層(i i)の粘着力を高めるという観点から、

$$[y/(x+y)] \geq 0.3 \quad \text{式(1)}$$

の関係を充足する非晶性オレフィン系重合体である。より好ましくは、

30

$$[y/(x+y)] \geq 0.5 \quad \text{式(2)}$$

の関係を充足する非晶性オレフィン系重合体である。さらに好ましくは、

$$[y/(x+y)] \geq 0.8 \quad \text{式(3)}$$

の関係を充足する非晶性オレフィン系重合体である。さらに一層好ましくは、

$$[y/(x+y)] = 1 \quad \text{式(4)}$$

の関係を充足する非晶性オレフィン系重合体である。

なお、上記の関係式において、xは非晶性オレフィン系重合体に含有されるエチレンに由来する構造単位の含有量(モル%)を表し、yは非晶性オレフィン系重合体に含有される炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンに由来する構造単位の含有量(モル%)を表す。ただし、非晶性オレフィン系重合体の全量を100モル%とする。

40

## 【0038】

非晶性オレフィン系重合体の極限粘度 $[\eta]$ は、本発明の粘着用積層体を被着体に粘着後、被着体から剥離する時に、のり残りを抑止するという観点から、好ましくは0.1dl/g以上であり、より好ましくは0.3dl/g以上であり、さらに好ましくは0.5dl/g以上であり、さらに一層好ましくは0.7dl/g以上である。

## 【0039】

また、上記の極限粘度 $[\eta]$ は、本発明の粘着用積層体を成型加工する時の加工性を高めるという観点から、好ましくは10dl/g以下であり、より好ましくは7dl/g以下であり、さらに好ましくは5dl/g以下であり、さらに一層好ましくは4dl/g以下である。

50

なお、上記の極限粘度  $[\eta]$  は、135℃テトラリン中でウペローデ粘度計を用いて測定される。

#### 【0040】

非晶性オレフィン系重合体の分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) は、本発明の粘着用積層体を被着体に粘着後、被着体から剥離する時に、のり残りを抑止するという観点から、3以下である。なお、上記の分子量分布はゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) によって測定される。

#### 【0041】

非晶性オレフィン系重合体の製造方法としては、公知のチーグラール・ナッタ型触媒または公知のシングルサイト触媒を用いて製造する方法が挙げられる。耐熱性をより高めるという観点から、好ましくは公知のシングルサイト触媒を用いて製造する方法であり、シングルサイト触媒としては、例えば、メタロセン系触媒や非メタロセン系触媒が挙げられる。

10

#### 【0042】

メタロセン系触媒としては、例えば、特開昭58-19309号公報、特開昭60-35005号公報、特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開昭61-130314号公報、特開平3-163088号公報、特開平4-268307号公報、特開平9-12790号公報、特開平9-87313号公報、特開平11-80233号公報、特表平10-508055号公報等に記載のメタロセン系触媒が挙げられる。

20

#### 【0043】

非メタロセン系触媒としては、例えば、特開平10-316710号公報、特開平11-100394号公報、特開平11-80228号公報、特開平11-80227号公報、特表平10-513489号公報、特開平10-338706号公報、特開表11-71420号公報等に記載の非メタロセン系触媒が挙げられる。

#### 【0044】

シングルサイト触媒の中でも、容易に入手できるという観点から、好ましくはメタロセン系触媒であり、より好ましくはシクロペンタジエン形アニオン骨格を少なくとも1個有し、 $C_{12}$ 対掌構造を有する周期表第3族～第12族の遷移金属錯体を用いるメタロセン系触媒である。また、メタロセン系触媒を用いた製造方法としては、例えば、欧州特許出願公開第1,211,287号明細書に記載の方法が挙げられる。

30

#### 【0045】

本発明の粘着用積層体の粘着剤層 (ii) には、必要に応じて、粘着剤層 (ii) で用いられる非晶性オレフィン系重合体以外の公知の樹脂やエラストマーを用いてもよい。

上記の公知の樹脂としては、例えば、ポリエチレン系樹脂 (例えば、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン及び直鎖状低密度ポリエチレン (LLDPE) 等が挙げられる)、エチレン-酢酸ビニル共重合体樹脂、エチレン-アクリル酸共重合体樹脂、エチレン-アクリル酸エステル共重合体樹脂、エチレン-メタクリル酸共重合体樹脂、エチレン-メタクリル酸エステル共重合体樹脂、エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合体樹脂、エチレン-アクリル酸エステル-メタクリル酸グリシジル共重合体樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリ-4-メチルペンテン-1系樹脂、ポリスチレン系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリアセタール系樹脂、ポリカーボネート系樹脂等が挙げられる。

40

#### 【0046】

上記のエラストマーとしては、例えば、スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体 (SBS)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体 (SIS)、水添スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体 (SEPS)、水添スチレン-ブタジエンスチレンブロック共重合体 (SEBS)、天然ゴム、ポリブタジエン、液状ポリブタジエン、スチレン-ブタジエンランダム共重合体ゴム、ポリアクリロニトリルゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム、部分水添アクリロニトリル-ブタジエン共重合

50

体ゴム、ブチルゴム、クロロブレンゴム、フッ素ゴム、クロロスルホン化ポリエチレン、シリコンゴム、ウレタンゴム、イソブチレンーイソプレン共重合体ゴム、ハロゲン化イソブチレンーイソプレン共重合体ゴム等が挙げられる。

#### 【0047】

粘着剤層 (i i) には、必要に応じて、公知の方法によって、架橋を施してもよく、架橋としては、例えば、イオウ架橋、過酸化物架橋、金属イオン架橋、シラン架橋、樹脂架橋、電子線架橋等が挙げられる。

架橋剤としては、硫黄、フェノール樹脂、金属酸化物、金属水酸化物、金属塩化物、p-キノンジオキシムおよび、ビスマレイミド系の架橋剤等が挙げられる。

架橋剤には、架橋速度を調節するために、架橋促進剤を組合せて用いてもよく、架橋促進剤としては、例えば、鉛丹やジベンゾチアゾイルサルファイドのような酸化剤が挙げられる。

10

また、架橋剤には、金属酸化物やステアリン酸のような分散剤を組合せて用いてもよく、前記の金属酸化物としては、例えば、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化鉛、酸化カルシウム等が挙げられ、好ましくは、酸化亜鉛、酸化マグネシウムである。

そして、粘着剤層 (i i) には、架橋剤の存在下で動的架橋を施してもよい。

#### 【0048】

粘着剤層 (i i) には、必要に応じて、ロジン系樹脂、ポリテルペン系樹脂、合成石油樹脂、クマロン系樹脂、フェノール系樹脂、キシレン系樹脂、スチレン系樹脂、イソプレン系樹脂等を組合せて用いてもよい。

20

#### 【0049】

上記ロジン系樹脂としては、例えば、天然ロジン、重合ロジン、部分水添ロジン、完全水添ロジン、これらロジンのエステル化物（例えば、グリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル、エチレングリコールエステルやメチルエステル）、ロジン誘導体（例えば、不均化ロジン、フマル化ロジンやライム化ロジン）等が挙げられる。

#### 【0050】

上記ポリテルペン系樹脂としては、例えば、環状テルペン（例えば、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネンやジペンテン）の単独重合体、上記環状テルペンの共重合体、上記環状テルペンとフェノール系化合物（フェノールやビスフェノール）との共重合体であるテルペンーフェノール系樹脂（例えば、 $\alpha$ -ピネンーフェノール樹脂、ジペンテンーフェノール樹脂やテルペンービスフェノール樹脂）、上記環状テルペンと芳香族モノマーとの共重合体である芳香族変性テルペン樹脂等が挙げられる。

30

好ましいポリテルペン系樹脂としては、例えば、YSレジンTO-105やクリアロン（以上、ヤスハラケミカル社製の商品名）、アルコン、エステルガムやペンセル（以上、荒川化学社製の商品名）等が挙げられる。

#### 【0051】

上記合成石油樹脂としては、例えば、ナフサ分解油の $C_5$ 留分、 $C_6 \sim C_{11}$ 留分、その他のオレフィン系留分の単独重合体や共重合体、これらの単独重合体や共重合体の水添物である脂肪族系石油樹脂、芳香族系石油樹脂、脂環族系石油樹脂、脂肪族ー脂環族共重合樹脂等が挙げられる。

40

さらに、合成石油樹脂としては、例えば、上記のナフサ分解油と上記のテルペンとの共重合体や、該共重合体の水添物である共重合系石油樹脂等が挙げられる。

#### 【0052】

上記のナフサ分解油の $C_5$ 留分として、好ましくは、メチルブテン類、ペンテン類、ジシクロペンタジエン等が挙げられ、メチルブテン類としては、例えば、イソプレン、シクロペンタジエン、1,3-ペンタジエン、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン等が挙げられ、ペンテン類としては、例えば、1-ペンテン、2-ペンテン等が挙げられる。

また、 $C_6 \sim C_{11}$ 留分として、好ましくは、インデン、スチレン、o-ビニルトルエン、m-ビニルトルエン、p-ビニルトルエン、メチルスチレン（例えば、 $\alpha$ -メチルスチ

50

レンや $\beta$ -メチルスチレン)、メチルインデン、エチルインデン、ビニルキシレン、プロペニルベンゼン等が挙げられる。

そして、その他オレフィン系留分として、好ましくは、ブテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ブタジエン、オクタジエン等が挙げられる。

#### 【0053】

上記フェノール系樹脂としては、例えば、アルキルフェノール樹脂、アルキルフェノールとアセチレンとの縮合によって得られるアルキルフェノール-アセチレン樹脂、これら樹脂の変性物等が挙げられる。ここで、上記のフェノール系樹脂としては、フェノールを酸触媒でメチロール化したノボラック型樹脂や、アルカリ触媒でメチロール化したレゾール型樹脂のいずれであってもよい。

10

#### 【0054】

上記キシレン系樹脂としては、例えば、*m*-キシレンとホルムアルデヒドとからなるキシレン-ホルムアルデヒド樹脂や、これに第3成分を添加して反応させた変性樹脂等が挙げられる。

#### 【0055】

上記スチレン系樹脂としては、例えば、スチレンの低分子量品、 $\alpha$ -メチルスチレンとビニルトルエンとの共重合樹脂、スチレンとアクリロニトリルとインデンとの共重合樹脂等が挙げられる。

#### 【0056】

上記イソプレン系樹脂としては、例えば、イソプレンの二量化合物である $C_{10}$ 脂環式化合物と $C_{10}$ 鎖状化合物とを共重合して得られる樹脂等が挙げられる。

20

#### 【0057】

粘着剤層(i i)には、必要に応じて、安定剤、添加剤、充填剤、鉱物油系軟化剤等を用いてもよい。

安定剤としては、例えば、老化防止剤、酸化防止剤、オゾン劣化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤等が挙げられる。

添加剤としては、例えば、帯電防止剤、スリッパ剤、内部剥離剤、着色剤、分散剤、アンチブロッキング剤、滑剤、防曇剤等が挙げられる。

充填剤としては、例えば、ガラス繊維、炭素繊維、金属繊維、ガラスビーズ、マイカ、炭酸カルシウム、チタン酸カリウムウイスキー、タルク、アラミド繊維、硫酸バリウム、ガラスフレーク、フッ素樹脂等が挙げられる。

30

鉱物油系軟化剤としては、例えば、ナフテン油、パラフィン系鉱物油等が挙げられる。

#### 【0058】

粘着剤層(i i)には、必要に応じて、難燃剤を用いてもよい。難燃剤としては、例えば、りん化合物、塩素系難燃剤、臭素系難燃剤等が挙げられる。

りん化合物としては、例えば、ポリりん酸アンモニウム、エチレンビストリス(2-シアノエチル)ホスフォニウムクロリド、トリス(トリブロモフェニル)ホスフェート、トリス(トリブロモフェニル)ホスフェート、及び、トリス(3-ヒドロキシプロピル)ホスフィンオキシド等が挙げられる。

塩素系難燃剤としては、例えば、塩素化パラフィン、塩素化ポリオレフィン、パークロロシクロペンタデカン等が挙げられる。

40

臭素系難燃剤としては、例えば、ヘキサブromoベンゼン、エチレンビスジブromonolボルナンジカルボキシイミド、エチレンビステトラブromofタルイミド、テトラブromobisフェノールA誘導体、テトラブromobisフェノールS、テトラブromojペンタエリスリトール等が挙げられる。

これらの難燃剤は、単独で用いてもよく、少なくとも2種を併用してもよい。

#### 【0059】

粘着剤層(i i)には、必要に応じて、発泡剤を用いて、本発明のオレフィン系樹脂組成物を発泡体に成形してもよい。発泡剤としては、例えば、無機発泡剤、ニトロソ化合物、アゾ化合物、スルフォニルヒドラジド等が挙げられる。

50

無機発泡剤としては、例えば、重炭酸ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム等が挙げられる。

ニトロソ化合物としては、例えば、N，N'－ジニトロソペンタメチレンテトラミン等が挙げられる。

アゾ化合物としては、例えば、アゾカルボナミド、アゾイソブチロニトリル等が挙げられる。

スルフォニルヒドラジドとしては、例えば、ベンゼンスルフォニルヒドラジン、p，p'－オキシビス（ベンゼンスルフォニルヒドラジド）、トルエンスルフォニルヒドラジド、トルエンスルフォニルヒドラジド誘導体等が挙げられる。

また、上記の発泡剤には、発泡助剤を組合せて用いてもよく、発泡助剤としては、例えば、サリチル酸、尿素、尿素誘導体等が挙げられる。

10

#### 【0060】

粘着剤層（i i）には、必要に応じて、高周波加工助材を用いてもよく、高周波加工助材としては、極性ポリマーが挙げられ、例えば、エチレンと少なくとも1種の極性モノマーとの共重合体が挙げられる。

極性モノマーとしては、例えば、モノカルボン酸、ジカルボン酸、ジカルボン酸のモノエス、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、飽和カルボン酸のビニルエステル、これらの酸やエステルのアイオノマー等が挙げられる。

モノカルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、エタクリル酸およびクロトン酸等が挙げられ、ジカルボン酸としてはマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸等が挙げられ、メタクリル酸エステルとしてはメチルメタクリレート等が挙げられ、アクリル酸エステルとしてはメチルアクリレート、エチルアクリレート等が挙げられ、飽和カルボン酸のビニルエステルとしては酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられる。

20

#### 【0061】

粘着剤層（i i）で用いられる非晶性オレフィン系重合体に、他の成分をブレンドする方法としては、例えば、通常の混練り装置で混練する方法が挙げられる。混練り装置としては、例えば、ラバーミル、ブラベンダーミキサー、バンバリーミキサー、加圧ニーダー、一軸または二軸押出機等が挙げられる。混練り装置は、密閉式および開放式のいずれの形式であってもよく、好ましくは不活性ガスによって置換し得る密閉式装置である。

混練り温度は、通常120～250℃であり、好ましくは140～240℃である。混練り時間は、用いられる成分の種類や量、または、混練り装置の種類に応じて、適宜、決定すればよい。例えば、加圧ニーダーやバンバリーミキサー等の混練り装置を使用する場合、通常、約3～10分程度である。

30

また、本発明のオレフィン系樹脂組成物に用いられる成分をブレンドする方法としては、各成分を一括して混練する方法や、各成分の一部を混練りした後、残部を添加して混練りを継続する多段分割混練り法が挙げられる。

#### 【0062】

本発明の粘着用積層体に用いられる基材層（i）は、単層であっても良く、少なくとも2層からなる多層であっても良い。基材層（i）は、透明の層であっても良く、着色された層または印刷された層であっても良い。

40

基材層（i）は、必要に応じて、一軸方向または二軸方向に延伸されていても良い。一軸延伸の方法としては、例えば、ロール延伸法が挙げられ、二軸延伸の方法としては、例えば、縦方向または横方向に延伸の後に、他の方向へ延伸を行う逐次二軸延伸法や、チューブラ延伸法等の同時二軸延伸法が挙げられる。

#### 【0063】

本発明の粘着用積層体の製造方法としては、例えば、押出コーティング法（「押出ラミネート法」ともいう）や熱ラミネート法が挙げられる。

#### 【0064】

本発明の粘着用積層体の厚さは、通常0.001～5mm程度であり、好ましくは0.005～2mm程度である。基材層（i）および粘着剤層（i i）のそれぞれの厚さは、

50

被着体の種類や、粘着用積層体に要求される物性（例えば、粘着強度等）に応じて決めればよい。

#### 【0065】

本発明の粘着用積層体を、基材層（i）に粘着剤層（ii）に含有される非晶性オレフィン系重合体を押出しラミネートして製造する場合、非晶性オレフィン系重合体を溶融押出して得られるフィルムにオゾン処理を施しても良い。すなわち、前記の非晶性オレフィン系重合体を溶融押出して得られるフィルムの面のうち基材層（i）と接する面にオゾン処理を施しても良い。

#### 【0066】

オゾン処理は、例えば、Tダイ下のエアギャップ間に設けたノズルまたはスリット上の吹き出し口から、公知のオゾン処理装置を用いて、オゾンを含ませた気体（空気など）を、溶融押出されたフィルムに吹き付けることによって施される。そして、オゾン処理量は、押出されたフィルムの通過単位面積に対し、通常  $1 \sim 40 \text{ mg/m}^2$  であり、また、低臭性が必要な場合は、 $1 \sim 20 \text{ mg/m}^2$  が好ましい。

#### 【0067】

本発明の粘着用積層体を、重ね巻きされた巻物として製造する場合、巻物からの粘着フィルムの引き出し易さを高めるという観点、すなわち、自己剥離性を高めるという観点から、巻物中に剥離紙を挟んだり、基材層の背面に剥離剤を塗布したりしても良い。

剥離剤として、シリコン系剥離剤や非シリコン系剥離剤が挙げられる。シリコン系剥離剤としては、例えば、熱硬化型シリコン系剥離剤、光硬化型シリコン系剥離剤、シリコンと他ポリマーとの共重合体剥離剤や、シリコンと他ポリマーとのブレンド系剥離剤が挙げられる。

非シリコン系剥離剤としては、例えば、長鎖アルキルポリマー、ポリオレフィンや、フッ素化合物を主成分とする剥離剤が挙げられる。

#### 【0068】

本発明の粘着用積層体を用いられる分野としては、エレクトロニクス分野、自動車分野、医療・衛生材料分野、住宅・建設分野が挙げられる。

エレクトロニクス分野としては、例えば、半導体ウエハー用バックグラインドテープ、ダイシングテープ、電子部品搬送用保護テープ、プリント基板用保護テープ等が挙げられる。

自動車分野としては、例えば、窓ガラス保護用フィルム、焼付塗装用フィルム、自動車をユーザーにわたるまで保護するためのガードフィルム、表示用マーキングフィルム、装飾用マーキングフィルム、緩衝・保護・断熱・防音用のスポンジテープ等が挙げられる。

医療・衛生材料分野としては、例えば、絆創膏や経皮吸収貼付薬を固定するために用いられるテープ等が挙げられる。

住宅・建設分野としては、例えば、電気絶縁用、識別用、ダクト工事用、窓ガラス保護用、養生用、包装用、梱包用、事務用、家庭用、固定用、結束用および、補修用の粘着フィルムや保護フィルム等が挙げられる。

#### 【0069】

本発明の粘着用積層体は、特に、合成樹脂板、ステンレス板（例えば、建築資材用）、アルミ板、化粧合板、鋼板、ガラス板、家電製品、精密機械および、製造時の自動車ボディの表面を保護するために、また、物品を積み重ねたり、保管したり、輸送したりする際の傷付きから防止するために、そして、物品を二次加工する（たとえば、曲げ加工やプレス加工）際の傷付きから防止するために、好適に用いられる。

#### 【実施例】

#### 【0070】

以下、実施例、および比較例によって本発明をさらに詳細に説明する。

本発明の物性測定は、以下の方法で行った。

(1) 非晶性オレフィン系重合体の単量体組成（単位：モル％）

核磁気共鳴装置（Bruker社製 商品名AC-250）を用いて、 $^{13}\text{C}$ -NMRス

10

20

30

40

50



ペクトルの測定結果に基づき算出した。具体的には、 $^{13}\text{C}$ -NMRスペクトルにおいて、プロピレン単位由来のメチル炭素のスペクトル強度と1-ブテン単位由来のメチル炭素スペクトルとの強度比からプロピレン単位と1-ブテン単位の組成比を算出した。

#### 【0071】

(2) 極限粘度 ( $[\eta]$ 、単位:  $\text{dl/g}$ )

135℃において、ウペローデ粘度計を用いて行った。テトラリン単位体積あたりの非晶性オレフィン系重合体の濃度  $c$  が、0.6、1.0、1.5  $\text{mg/ml}$  である非晶性オレフィン系重合体のテトラリン溶液を調整し、135℃における極限粘度を測定した。それぞれの濃度で3回繰り返し測定し、得られた3回の値の平均値をその濃度での比粘度 ( $\eta_{sp}$ ) とし、 $\eta_{sp}/c$  の  $c$  をゼロ外挿した値を極限粘度  $[\eta]$  として求めた。

10

#### 【0072】

(3) 分子量分布 ( $M_w/M_n$ )

ゲルパーミエーションクロマトグラフ (GPC) 法により、下記の条件で、重量平均分子量 ( $M_w$ ) と数平均分子量 ( $M_n$ ) を測定し、分子量分布 ( $M_w/M_n$ ) を算出した。

装置: Waters社製 150C ALC/GPC

カラム: 昭和電工社製 Shodex Packed Column A-80M 2本

温度: 140℃

溶媒:  $\alpha$ -ジクロロベンゼン

溶出溶媒流速: 1.0  $\text{ml/min}$

試料濃度: 1  $\text{mg/ml}$

測定注入量: 400  $\mu\text{l}$

分子量標準物質: 標準ポリスチレン

検出器: 示差屈折

20

#### 【0073】

(4) 結晶融解ピーク (単位:  $^{\circ}\text{C}$ )、結晶融解熱量 ( $\text{J/g}$ )、結晶化ピーク (単位:  $^{\circ}\text{C}$ )、結晶化熱量 ( $\text{J/g}$ )

示差走査熱量計 (セイコー電子工業社製 DSC 220C: 入力補償 DSC) を用い以下の条件で測定した。

(i) 試料約 5  $\text{mg}$  を室温から 30  $^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の昇温速度で 200  $^{\circ}\text{C}$  まで昇温し、昇温完了後、5分間保持した。

30

(ii) 次に、200  $^{\circ}\text{C}$  から 10  $^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の降温速度で -100  $^{\circ}\text{C}$  まで降温し、降温完了後、5分間、保持した。この (ii) で観察されるピークが結晶化ピークであり、ピーク面積が 1  $\text{J/g}$  以上の結晶化ピークの有無を確認した。

(iii) 次に、-100  $^{\circ}\text{C}$  から 10  $^{\circ}\text{C}/\text{分}$  の昇温速度で 200  $^{\circ}\text{C}$  まで昇温した。この (iii) で観察されるピークが結晶の融解ピークであり、ピーク面積が 1  $\text{J/g}$  以上の融解ピークの有無を確認した。

#### 【0074】

(5) メルトフローレート (MFR、単位:  $\text{g}/10\text{分}$ )

JIS-K-7210に従い、荷重 21.18 N、温度 230  $^{\circ}\text{C}$  の条件で測定を行った。

40

#### 【0075】

(6) 粘着フィルムの剥離強度 (単位:  $\text{N/cm}$ )

JIS-Z-0237に従い、粘着フィルムと SUS 304 鋼板の 180 度引き剥がし粘着力を、-10  $^{\circ}\text{C}$ 、23  $^{\circ}\text{C}$  ならびに 60  $^{\circ}\text{C}$  雰囲気下において測定した。

#### 【0076】

<実施例 1>

[1] 非晶性オレフィン系重合体の製造

攪拌機を備えた 100 L の SUS 製重合器中で、プロピレンと 1-ブテンとを、分子量調節として水素を用い、以下の方法で連続的に共重合させて、本発明の非晶性  $\alpha$ -オレフィン系重合体にあたるプロピレン-1-ブテン共重合体を得た。

50

重合器の下部から、重合溶媒としてのヘキサンを100L/時間の供給速度で、プロピレンを24.00Kg/時間の供給速度で、1-ブテンを1.81Kg/時間の供給速度で、それぞれ連続的に供給した。

重合器の上部から、重合器中の反応混合物が100Lの量を保持するように、反応混合物を連続的に抜き出した。

重合器の下部から、重合触媒の成分として、ジメチルシリル（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライドを0.005g/時間の供給速度で、トリフェニルメチルテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート0.298g/時間の供給速度で、トリイソブチルアルミニウムを2.315g/時間の供給速度で、それぞれ連続的に供給した。

共重合反応は、重合器の外部に取り付けられたジャケットに冷却水を循環させることによって、45℃で行った。

重合器の上部から連続的に抜き出された反応混合物に少量のエタノールを添加して重合反応を停止させた後、脱モノマー及び水洗浄し、次いで、大量の水中でスチームによって溶媒を除去することによって、プロピレン-1-ブテン共重合体を得、これを80℃で1昼夜減圧乾燥した。該共重合体の生成速度は7.10Kg/時間であった。

得られたプロピレン-1-ブテン共重合体の物性評価結果を表1に示した。

該共重合体中のエチレンに由来する構造単位の含有量（モル%）をx、炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンに由来する構造単位の含有量（モル%）をyとすると、 $x=0$ 、 $y=4$ であり、 $[y/(x+y)]=1$ となるので、粘着剤層（ii）で用いられる非晶性オレフィン系重合体の要件を満足するものであった。

【0077】

【表1】

プロピレンに由来する構造単位の含有量（モル%）	96
1-ブテンに由来する構造単位の含有量（モル%）	4
結晶融解ピーク温度（℃）	なし
結晶融解ピークの熱量（J/g）	なし
極限粘度（dl/g）	2.5
分子量分布	2.1

【0078】

〔2〕積層体の製造

基材として片面にコロナ処理によって表面を活性化したエチレンテトラフルオロエチレンのフィルムを用い、このコロナ処理面に〔1〕で製造した非晶性オレフィン系重合体を粘着層として1mm厚みで積層した。積層は150℃、2分間のプレス方法で熱圧着により実施した。

基材と粘着層間の接着強度について180°剥離、剥離スピード100mm/分で測定した結果を表2に示した。また、粘着フィルムを巻き取った際の繰り出し性を評価する方法として、先に作成した積層体を2枚を、粘着面と基材面が接触するように重ね、室温で1日間経時してその剥離性を観察した。本サンプルは本来の1枚目の積層体の粘着層と、2枚目の積層体の基材層の間で剥離し、繰り出し性は良好と判定された。

【0079】

<比較例1>

基材としてコロナ処理されていないエチレンテトラフルオロエチレンを用いた以外、実施例1と同様に行った。

【0080】

<比較例2>

基材として両面コロナ処理されているエチレンテトラフルオロエチレンを用いた以外、

実施例 1 と同様に行った。本サンプルの繰り出し性を評価したところ 2 枚目の積層体の基材層と粘着層の剥離層の間が一部剥離気味であり、繰り出し性は不良と判定された。

【0081】

【表 2】

	実施例 1	比較例 1	比較例 2
基材層と粘着剤層の 剥離強度 (N/cm)	0.7	0.2	0.7
繰り出し性	良好	良好	不良